

DIFFÚZIÓÁLLANDÓ MEGHATÁROZÁSA ELEKTROLITOKBAN

¹ SZTE Eötvös Loránd Kollégium

² SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

³ SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Bevezetés

Modern világunkban, ahol lépten-nyomon a technikai fejlődés legújabb vívmányaiba botlunk, gyakran el is feledkezünk azokról a rejtett, de nem kevésbé lenyűgöző természettudományi jelenségekről, amelyek életünk minden pillanatát irányítják és befolyásolják. Elég azonban csak figyelmes szemmel körbetekintnünk, hogy észrevegyük többek között a kémia tudományterületének számtalan sokszínű és izgalmas megjelenését mindennapjainkban, ráadásul ehhez még bo-

and similar papers at core.ac.uk

arra az anekdotára, amikor forró vizet öntünk kevéssé teaáramba, és pár percen belül készen is áll a kancsóban az ízletes ital. Ezen két példa mellett végtelenségig folytathatnánk még a felsorolást: mind azt sugallja, hogy az anyag körülöttünk folyamatos és önkéntes mozgásban van; részecskék terjednek és ütköznek egymással a legváltozatosabb körülmények között. Világunkban minden egyes pillanatban körbevesz minket a diffúzió jelensége.

Kémiai értelemben a diffúzió egy transzportfolyamat, amely során anyagi részecskék, molekulák vagy ionok mozdulnak el és vándorolnak egy közegben [1]. A közeg szilárd, folyékony vagy gáz halmazállapotú is lehet, melyben a diffundáló részecskék inhomogén eloszlása következtében létrejövő koncentrációgradiens irányában történik az elmozdulás. Töltéssel rendelkező ionok esetében ezen felül egy potenciálgradiens is megjelenik, amely hozzájárul a diffúziót vezérlő hatásokhoz.

A diffúzió alapvető leírására Fick törvényeit használjuk. Fick első törvénye szerint a J fluxus, vagyis diffúzió esetében az anyagáram-sűrűség arányos a koncentrációgradienssel, a köztük lévő D arányossági tényezőt pedig diffúzióállandónak vagy diffúziós együtthatónak nevezzük. Levezethető a rendszer differenciális komponensmérlege, melynek egy speciális esetét nevezzük Fick máso-

dik törvényének. Feltételezve, hogy a D diffúzióállandó független a helykoordinátától, a törvény egy parciális differenciálegyenlet alakját ölti, és így ad kvantitatív leírást a térbeli (jelen esetben egydimenziós) és időbeli koncentrációváltozásról:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

Kinetikai és dinamikai számításokban, mérésekben, ahol a diffúzió jelentős szerephez jut, a D arányossági tényező értékének ismeretére nagy szükség van. Ennek érdekében számos módszert dolgoztak ki már arra, hogy különböző körülmények között, változatos anyagokra meghatározzák ezeket a diffúziós együtthatókat. A Yale Egyetem kutatói 1945-ben közzétették konduktometriás módszerüket, amely alapján egy speciálisan kialakított cellában található elektródpárok között mért elektromos vezetéseértékekből határozható meg a keresett diffúzióállandó [2].

A konduktometriás mérési módszerek elméletéből alapvetően következik, hogy egy adott oldatban minden jelenlévő ionos komponens hozzájárul a vezetéshez, ezáltal az egyéni komponensek hatása nem különböztethető meg. Ezenfelül szintén alapvető sajátság, hogy az ionos oldatban a kationok és anionok mozgékonyaságai, ezáltal a diffúziós tulajdonságai és együtthatóinak értékei nem lesznek függetlenek egymástól a diffúzióállandó mozgékonyasággal való arányossága miatt [3]. Amennyiben egy biner, 1:1 arányú elektrolit oldatában a két ion közül az egyik jóval mozgékonyabb, ezáltal a diffúziós együtthatója jelentősen nagyobb a másikénál, úgy ez előre siet az oldatban, amely töltésszeparációt és potenciálkülönbség kialakulását idézi elő. Annak érdekében, hogy a részecskék ezt kompenzálják, a lassabban mozgó ion haladása felgyorsul, a gyorsabbé lelassul, ezáltal egy közös, közepes sebességgel haladnak tovább a közegben. Emiatt a fent bemutatott elektrokémiai cellával végzett vezetésmérésekből nem határozhatóak meg az egyedi ionok diffúzióállandói, csupán egy, a biner sóra jellemző D_{eff} effektív diffúziós együttható, amely kiszámítható egy egyszerű képlettel, ha ismert az anion és a kation diffúzióállandója (D_a és D_k ebben a sorrendben):

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{D_a} + \frac{1}{D_k} \right) \quad (2)$$

Ha pedig ismerjük a só effektív, és az egyik komponens egyedi diffúziós együtthatóját, akkor könnyen meghatározhatjuk a másik komponens értékét is.

Kutatómunkánk konduktometriás méréseiből ugyan nem egyedi, hanem effektív diffúzióállandókat határoztunk meg, egyedi ionok diffúziós együtthatói is mérhetők olyan szelektív módszerekkel, mint például a PFGSE-NMR spektroszkópia.

A kémiai nemlineáris dinamika egyik széles körben és intenzíven kutatott részterülete a reakció-diffúzió mintázatok kialakulásának vizsgálata, amely – megnevezéséből is adódóan – egyértelműen szoros kapcsolatban áll a diffúzió jelenségére és a diffúziós együtthatók meghatározására irányuló kutatásokkal. Alapvetően a diffúzió egyensúlyra vezető folyamat, mivel igyekszik kiegyenlíteni a rendszer inhomogén koncentrációeloszlását. Ismertek azonban olyan nem-egyensúlyi rendszerek, ahol a diffúzió kémiai reakciókkal hat kölcsön, és a kísérleti körülmények következtében a koncentrációeloszlás kiegyenlítődése helyett éppen ellentétes folyamat zajlik le: a reaktánsok eltérő diffúziós együtthatói eredményezik azt, hogy hosszú ideig fennmaradó inhomogenitás alakul ki, amely makroszkopikusan is észlelhető mintázatként nyilvánul meg. A rendszerben uralkodó viszonyoktól függően számtalan különbözőféle tér- és időbeli mintázat alakulhat ki, például kémiai frontok és hullámok, Turing-instabilitás vagy Liesegang-mintázatok [4]. Amennyiben ezen jelenségek modellezésére, matematikai leírására kerül sor, akkor elengedhetetlenül megjelennek a diffúziós együtthatók a számításokban, ezáltal motivációt adva arra, hogy minél több anyagra (komponensre) és minél változatosabb körülmények között meghatározzuk ezeket. Ismertek olyan mintázatképződési folyamatok, ahol folyadékközegben a konvekció játszik döntő szerepet, más esetekben azonban éppen ez nehezíti meg a tisztán reakció-diffúzió által vezérelt mintázatok képződésének megfigyelését. Emiatt már a kísérleti megfigyelések viszonylag korai szakaszában elterjedtek a gél fázisú mérések, ahol a konvektív hatások kizárhatóvá váltak és csak a gélben diffundáló komponensek hozták létre a mintázatot. Az esetek döntő többségében nyitott, egy oldalról táplált reaktorokat (ang. *one-side-fed reactor*, OSFR) alkalmaznak a mérésekhez. Ezek változatos alakzatú géldarabok, melyekbe oldalról egy folytonosan kevert tankreaktorból (ang. *continuous stirred tank reactor*, CSTR) történik a reaktánsok beáramoltatása.

Nyilvánvaló, hogy a kísérleti eredmények számolósos alátámasztásához egyre inkább növekvő szükség van a komponensek diffúzióállandóinak ismeretére, emellett a jelenleg intenzíven kutatott reakció-mintázatképződési folyamatok többségében olyan autokatalitikus rendszerek szerepelnek, ahol a hidrogénion az autokatalizátor. Kutatómunkánk célkitűzése ezért a proton diffúziós együtthatójának meghatározása a kívánt kísérleti körülmények között, különböző fajtájú és töménységű hidrogélekben a konduktometriás és a PFGSE-NMR módszerek kombinálásával. A kombinált módszer szükségességét az adja, hogy kizárólag PFGSE-NMR módszerrel nem tudjuk a proton ezen tulajdonságát mérni, veze-

tésméréssel viszont megkaphatjuk olyan vegyületek effektív diffúzióállandóinak értékeit, amelyek magukban foglalják a hidrogéniont is.

Modellszámítások

Munkánk két jelentős részre osztható, amelyek közül először kísérleti rendszerünk elméleti modelljével foglalkoztunk. A numerikus integrálás módszerét alkalmazva megoldottuk rendszerünk differenciális mérlegegyenleteit, amelyhez segítségül hívtunk egy CVODE nevű programcsomagot. A kísérletekben használt hidrogél közeg az egyszerű vizes oldattal szemben olyan új lehetséges problémát vetett fel, amelyről számolásainkból kívántunk tájékoztató információkat nyerni. Különböző gélekben egyrészt nagyobb mennyiségű szennyezőként viselkedő háttérelektrolit is jelen lehet, vagy előfordulhatnak kötött ionos funkciók csoportok, amelyek töltésük miatt befolyásolják a mérhető vezetést. Integráló modellszámításainkkal először arra a kérdésre kerestük a választ, hogy mekkora és milyen jellegű hibát okoznának méréseinkben ezek a szennyezők, és milyen koncentrációtartománytól hanyagolható már el a szerepük. Számolási munkánk második szakaszában ellenőrzés céljából feltérképeztük a méréshez készült elektrokémiai cella geometriai paramétereiből adódó vezetési sajátságait és viszonyait a differenciális Ohm-törvény megoldásával. Ehhez egy másik, OpenFOAM megnevezésű programcsomagot használtunk. Az így kapott eredményeink elemzésével arra voltunk kíváncsiak, hogy vajon a cella egy elektródpárjának két lapja között párhuzamosan folynak-e az áramok, mert amennyiben ez a feltétel teljesül, akkor végezhetjük kiértékeléseinket a megfelelő értékek átlagolásával.

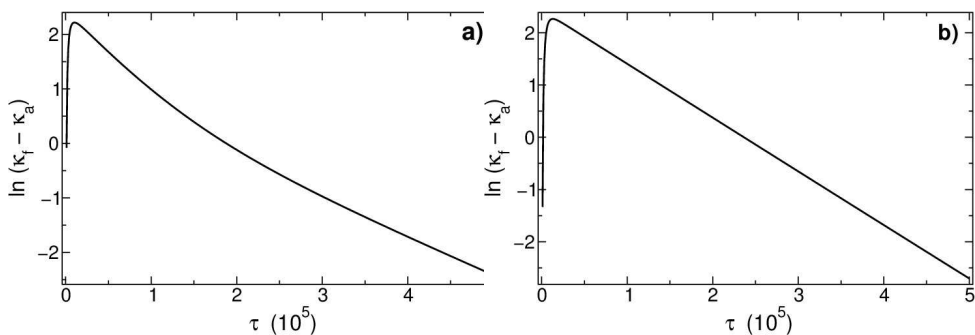
Számolásaink modelljének összes paraméterét a valós kísérleti rendszer alapján választottuk meg. Elsősorban figyelembe kellett vennünk az elektrokémiai cella méreteiből és arányaiból adódó geometriai tényezőket: a cella mérési terének hossza 6 cm, szélessége és magassága egyaránt 1 cm. A platina elektródpárok felülete minden esetben 1 cm^2 , középpontjuk a cella végeitől $1/6$ távolságra, $1\text{--}1\text{ cm}$ -re található. Numerikus integráló módszerünk szerint csak egy dimenzióban vizsgáltuk a diffúzió haladását, az y és z irányokat így a továbbiakban nem vettük figyelembe.

Első két nagyobb számolásunkat egy egyszerű kétkomponensű rendszerre végeztük. A vizsgálandó $1:1$ arányú elektrolit kationjának és anionjának abszolút töltése egyaránt egy, a kation dimenziómentes diffúziós együtthatója pedig először háromszorosa, majd hétszerese volt az anionénak ($\delta_1 = 3$ vagy 7 , $\delta_2 = 1$). Ezen számarányok kísérleti tapasztalatokból és feltételezésekből származnak, mivel vizes közegben a H^+ körülbelül hétszer gyorsabban diffundál, mint a mellette megtalálható anionok, hidrogélekben pedig feltételezhetően ez az arány a háromszoroshoz közelíthet. A számolások dimenziómentes időtartamát úgy választottuk

meg, hogy az tényleges mennyiségekre átszámolva 20 napnak (1728000 másodpercnek) feleljen meg, mivel egy kísérleti mérés során körülbelül ennyi időre lenne szükség a teljesen homogén koncentrációeloszlás eléréséhez. Mivel ilyen terjedelmű futtatások esetében a gépidő is jelentősen megnő, ezért a későbbi számolások során megállapítottuk azt a legrövidebb dimenziómentes időtartamot, amely már elegendő a pontos kiértékeléshez. Jellemzően 200000 vagy 500000 időegységig futtattunk, mert ekkor már a két elektródpár helyén meghatározott fajlagos vezetések között megfelelően kicsi volt az eltérés.

A számolt fajlagos vezetések különbségének logaritmizálásával az elvárásoknak megfelelően mindkét hosszú időtartamú futtatásra lineáris összefüggést kaptunk az idő függvényében egy kezdeti átmeneti szakaszt leszámítva, amely azonban nincs hatással a kiértékelhetőségre. A pontokra minden esetben egyenest illesztettünk, a kapott számértékek alapján pedig bebizonyosodott, hogy az alkalmazott numerikus integrálás helyesen, az elméleti megfontolásoknak megfelelően működött, mivel két ionos komponens jelenlétében visszaadta a (2)-es egyenlet alapján várható eredményt.

A differenciális mérlegegyenletek megoldásának következő szakaszában a hidrogélekben előforduló háttérelktrolitok zavaró hatását tanulmányoztuk úgy, hogy modellünket négykomponensű rendszerre bővítettük ki a programkód és a paraméterfájlok módosításával. A két új komponens a háttérelktrolit kationjaként és anionjaként jelent meg, ezek kiindulási koncentrációja homogén volt a cella teljes mérési terében. A háttérelktrolit koncentrációarányának hatása egyértelműen megmutatkozik az effektív diffúzióállandók értékén: minél nagyobb, tehát minél inkább összemérhető a mérendő komponensek koncentrációjával, az effektív diffúzióállandó annál jobban eltér az ideális $3/2$ -es vagy $7/4$ -es hányadosától. Ellenben igaz, hogy elegendően kicsi koncentrációarálynál már sok esetben eléggé lecsökken a torzító hatás ahhoz, hogy az eredmények megközelítsék az ideális értékeket. Számolásainkból tehát azt a következtetést vonhattuk le, hogy egy bizonyos háttérelktrolit küszöbérték alatt már négykomponensű rendszerben is alkalmazható az effektív diffúzióállandót megadó reciprokos képlet ((2)-es egyenlet), mert a szennyező ionok hatása ekkor elhanyagolhatóvá válik. A küszöbérték szerint a háttérelktrolit koncentrációjának legalább három-négy nagyságrenddel alacsonyabban kell lennie a mérendő ionokénál, ilyenkor pedig az alsó és felső elektródpároknál számolt fajlagos vezetések (κ) között is közel egy nagyságrend az eltérés. Mindemellett a kísérleti kiértékelés szempontjából rendkívül fontos az is, hogy a háttérelktrolit jelenléte nem csak a számértékekben, hanem grafikusan is észlelhető a kiértékelő görbék alakját tekintve. Erre példát az 1. ábrán mutatunk be.



1. ábra: A háttérelektrolit hatásának érzékeltetése a kiértékelő görbéken (κ_f a felső, míg κ_a az alsó elektródpárra vonatkozó fajlagos vezetés). Az a) grafikon esetében a háttérelektrolit koncentrációaránya 10^{-1} , a b) grafikonon pedig 10^{-4} volt, minden más paraméter megegyezett a két futtatás során.

A továbbiakban a differenciális Ohm-törvény megoldásával első lépésben szakirodalmi értékek segítségével meghatároztuk az elektródpárok elméleti K cellaállandóját, majd megadtuk az átlagos fajlagos vezetést. A mérlegegyenletek numerikus integrálásának eredményeivel összehasonlításokat végeztünk, amelyekből arra következtethetünk, hogy a cella vezetési viszonylataiban valóban párhuzamos az áramfolyás, és így nemcsak alkalmazható az átlagolás feltételezése az adatok kiértékelésekor, hanem akár többféle, a numerikus integrálásból nyert κ értékkel is ugyanúgy elvégezhetnénk a kiértékelést.

Konduktometriás mérések

Munkánk második fázisában célkitűzésünknek megfelelően elektrolitok effektív diffúzióállandóit mértük meg a korábbi fejezetekben bemutatott vezetésmérési módszer és elméleti megfontolások alapján. Ahhoz, hogy végső eredményként meghatározhassuk majd a H^+ diffúziós együtthatóját, NaCl és HCl vizsgálatára volt szükség: mindkét anyag effektív diffúzióállandójához hozzájárul a kloridion hatása, a nátriumion egyedi diffúzióállandója pedig meghatározható PFGSE-NMR módszerrel. Ezen adatok ismeretében egyértelműen kiszámítható lesz a hidrogénion diffúziós együtthatója. Konduktometriás méréseink célhőmérséklete $25^\circ C$, az eddig elvégzett kísérletekben az alkalmazott hidrogél pedig 2 (m/V)%-os összetételű agaróz volt.

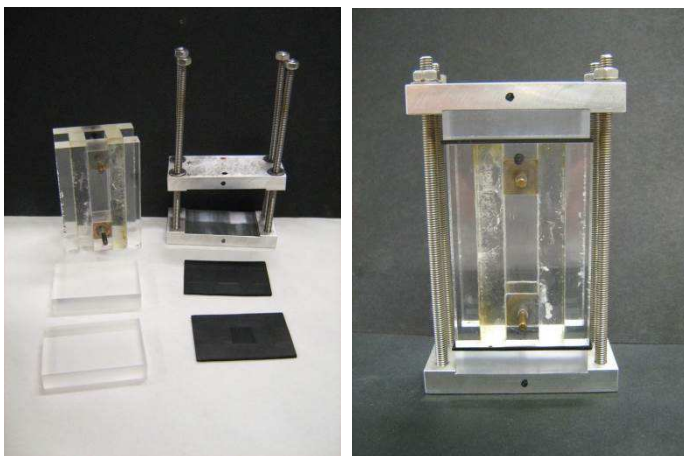
Az egyedi tervek alapján készült elektrokémiai cellánk sima platinalapos elektródpárjai jelentősen különböztek az általánosan alkalmazott nagyfelületű

platinázott platina fajtájú elektródoktól, mivel a hidrogéles közegű mérésekhez nem használhattunk ilyet a felület sérülésének veszélyéből adódóan. Annak érdekében, hogy az elektródpárok működését ellenőrizhessük, még a cella használatba vétele előtt elvégeztük azok impedanciájának megmérését. Az eredményekből fényt deríthettünk az esetleges szerkezeti hibákra, valamint ellenőrizhettük a mérési áramfrekvenciák beállításait, és meghatározhattuk a gyakorlati cellaállandókat. Ezen utóbbi értékeket összevethettük a számolásokból kapott értékkel is.

A cella impedanciájának megmérését 10^{-3} mol/dm³ koncentrációjú KCl oldattal végeztük 0,1–100000 Hz-es frekvenciatartományban a felső és az alsó elektródparókra külön, az adatokat pedig nemlineáris görbeillesztéssel értékeltük ki. Az illesztendő függvényt a cellára felírt kapcsolási rajz alapján vezettük le az eredő impedanciára a konstans fázisú elem (CPE) modell figyelembevételével. A mérés eredményeiből megállapíthattuk, hogy a konduktométer mérési frekvenciái elektrokémiai cellánk viselkedésének szempontjából a közel frekvenciafüggetlen tartományba esnek, ahol egyrészt az impedancia képzetes része elhanyagolhatóan kicsi, másrészt valós része elegendő mértékben megközelíti az oldat ohmos ellenállását. Az impedanciaméréshez használt 10^{-3} mol/dm³ koncentrációjú KCl oldat szakirodalomban megtalálható fajlagos vezetése $1,469 \cdot 10^{-4}$ S/cm, amelyből a felső elektródparára $K_f = 0,62$ 1/cm cellaállandó értéket kaptunk, az alsó elektródparára pedig $K_a = 0,60$ 1/cm-t. Ezeket az értékeket összevetettük a vezetési cella számításából nyert cellaállandóval ($K = 0,707$ 1/cm), amelyből láthattuk, hogy azok nagyságrendileg megközelítették egymást, tehát kísérleti rendszerünkben összhangban voltak a mérési és a számolási eredmények.

Egy-egy konduktometriás mérés kivitelezéséhez először el kellett készítenünk az agaróz gél, amellyel kitölthettük a cella mérési terét, illetve egy 1 cm×1 cm nagyságú vékony plexi sablont a diffúzió indításához szükséges géldarabhoz.

Az egyes mérésekhez 1,0 mol/dm³ koncentrációjú NaCl vagy 1,0 mol/dm³ koncentrációjú HCl-oldatokat alkalmaztunk, amelyekben az indító géldarabka sablonja legalább 12 órán keresztül impregnálódott, a géllel feltöltött cella pedig ezalatt termosztálódott a kísérleti hőmérsékleten. A mérési cella a 2. ábrán látható.



2. ábra: A cella és tartozékai: balra összeszerelés előtt, jobbra pedig összeszerelt állapotban.

A mérés folyamata alatt rögzített adatokat a kiértékelés során feldolgoztuk, ábráztuk, matematikailag átalakítottuk, és a differenciális mérlegegyenletek numerikus integrálásával számolt eredményekhez hasonlóan egyenesillesztéssel meghatároztuk belőlük az effektív diffúzióállandókat:

$$\ln(\kappa_{felső} - \kappa_{alsó}) = \frac{1}{\tau} t + C; D_{eff} = \frac{1}{\tau} \frac{a^2}{\pi^2} \quad (3)$$

A mért G vezetéseket először korrigáltuk az impedanciamérésből származó cellaállandók segítségével, majd az így kapott fajlagos vezetések különbségét logaritmizáltuk és ábráztuk az idő függvényében. Az egyenesillesztést egyik esetben sem a teljes kísérleti időtartam adataira végeztük, hanem azok egy rövidebb alkalmas szakaszára. Nátrium-klorid esetén általánosságban megállapíthatjuk, hogy a kezdeti felívelő szakaszt figyelmen kívül hagyva az első 2–3 nap adataira kaptuk a legpontosabb illesztést. Hidrogén-klorid esetében a hidrogénion nagyobb mozgékonyága miatt ennek az időtartamnak közel a fele is elegendő volt a pontos kiértékeléshez. Ezen túllépve már felléptek olyan zavaró hatások, amelyek következtében az egyenes torzult, jellemzően csökkent az abszolút meredeksége és nőtt a görbülete.

Az illesztett egyenesek meredekségéből számolt effektív diffúzióállandókat az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat: A kísérletileg meghatározott effektív diffúzióállandók értékei, átlaguk és szórásuk.

	$D_{\text{eff}} / (10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$			$D_{\text{eff,átlag}} / (10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$
NaCl	1,56	1,53	1,57	$1,55 \pm 0,02$
HCl	2,96	2,81	3,03	$2,93 \pm 0,11$

Mindkét elektrolit oldatával három-három különálló mérést végeztünk, hogy elegendő adat álljon rendelkezésünkre az összehasonlíthatósághoz. Az egyes eredményekből átlagot és szórást számoltunk, amelyeket szintén feltüntettünk a diffúzióállandókat tartalmazó táblázatban mindkét anyagra. Nátrium-klorid esetében az egyes mérések eredményei jó egyezést mutattak, szórásuk két nagyságrenddel kisebbnek bizonyult az átlagnál. Megállapíthattuk tehát, hogy erre az anyagra kísérleteink megfelelően reprodukálhatónak minősültek. Hidrogén-klorid esetében ellenben ennél nagyobb mértékben tértek el egymástól az egyes effektív diffúzióállandók, ezáltal szórásuk értéke is nagyobb lett. Az első mérés esetében, melyből a HCl effektív diffúzióállandójára $2,96 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ -ot kaptunk, a mért adatokra az aktuális kísérleti körülmények következtében jelentősebb zaj rakódott, mint a többi alkalommal. Ezt az egyenesillesztés hibaértékeiből is láthattuk: alapvetően majdnem minden illesztés során az egyenes meredekségének hibája három nagyságrenddel alacsonyabb értéket vett fel, mint a tényleges meredekség, kivéve az előbb említett mérés esetében, a különbség azonban itt is legalább két nagyságrend volt. A nagyobb hibaértékű illesztés mindezek ellenére mégsem eredményezett kiugró értéket a másik két HCl mérés tükrében. Ez utóbbiak mérési adatsorait nem terhelte jelentősebb észrevehető zaj, az illesztéshez pedig mindkét esetben ugyanúgy a kezdeti, elegendően egyenes szakaszokat vettük figyelembe. Arra következtethettünk, hogy nagyobb mértékű eltérésüket más jellegű és eredetű hatások okozhatták, amelyek a kísérlet során felléphettek. A három HCl-ra vonatkozó végeredmény közül ebből adódóan egyik értéket sem hagytuk el mérési hibára hivatkozva, hanem felhasználtuk a végeredmények kiszámításához.

Kutatómunkánk jövőbeli célja egyrészt az, hogy más összetételű és fajtájú hidrogélekben is elvégezzük ezeket a vezetésméréseket. Amennyiben ezek után a PFGSE-NMR spektroszkópiai módszerrel megmérjük a Na^+ egyedi diffúziós együtthatóját, akkor ennek segítségével a konduktometriás kísérleti eredmények kombinálásával végül kiszámíthatjuk a H^+ diffúziós együtthatóját is.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Atkins P.W.: Fizikai Kémia I–III.; 2. kiadás, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1998
- [2] Harned H. S., French D. M.; *Annals of the New York Academy of Sciences* **44**, 267–281., 1945
- [3] Novák M., Szűcs Á.: *Elektrokémia*, Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, 2009
- [4] Csörgeiné Kurin K., Gáspár V., Horváth D., Orbán M., Szalai I., Tóth Á.: *Nemlineáris dinamika: önszerveződés kémiai és biológiai rendszerekben*, elektronikus jegyzet, 2013